

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

D06M 11/83

[12] 发明专利申请公开说明书

D06M 11/42 D06M 23/00

A61K 33/38 A61K 9/70

[21] 申请号 99111155.9

[43]公开日 2000年1月19日

[11]公开号 CN 1241662A

[22]申请日 1999.7.27 [21]申请号 99111155.9

[71]申请人 蒋建华

地址 210009 江苏省南京市云南北路79号

共同申请人 陈琦 朱红军

[72]发明人 蒋建华

[74]专利代理机构 北京市广友专利事务所

代理人 张德胜

权利要求书2页 说明书7页 附图页数0页

[54]发明名称 纳米银长效广谱抗菌功能性织物及其制造方法

[57]摘要

本发明公开了一种纳米银长效广谱抗菌功能性织物,在织物的纤维之间或纤维之上附着有超微粒银,超微粒银的表面层是氧化银,核心为金属银,其粒径为1~100纳米。该织物可以供人们日常生活使用,也可以治疗外伤患者的皮肤感染和治疗皮肤浅部真菌感染以及作为外科手术切口术后预防和治疗切口感染的功能性织物。

ISSN 1008-4274

专利文献出版社出版

权利要求书

1、一种纳米银长效广谱抗菌功能性织物，其特征在于在织物的纤维之间或纤维之上附着有超微粒银，超微粒银的表面层是氧化银，核心为金属银，其粒径为1～100纳米。

2、如权利要求1所述的纳米银长效广谱抗菌功能性织物，其特征在于在织物的纤维之间或纤维之上附着的超微粒银的量为2～200微克/厘米²。

3、如权利要求1、2所述的纳米银长效广谱抗菌功能性织物的制备方法，其特征在于按配方配制整理剂，然后加入织物，湿润均匀，取出挤去多余溶液，用电熨斗或热辊机熨烫至织物呈黄褐色，再水洗多次，再熨烫平整。

4、如权利要求3所述的纳米银长效广谱抗菌功能性织物的制备方法，其特征在于整理剂含有：（以200公斤织物计）

AgNO ₃	2～40公斤，	NH ₃ H ₂ O	10～30升，
氧化剂	20～50升，	C ₆ H ₁₂ O ₆	2～40公斤。

5、如权利要求4所述的纳米银长效广谱抗菌功能性织物的制备方法，其特征在于整理剂包括：（以200公斤织物计）

AgNO ₃	2～40公斤，	NH ₃ H ₂ O	10～30升，
NaOH	0.8～4公斤，	氧化剂	20～50升，
NH ₄ NO ₃	10～30公斤，	C ₆ H ₁₂ O ₆	2～40公斤，
HNO ₃	0.2～0.5升，	C ₂ H ₅ OH	20～50升，
余量为水 总计1000升。			

6、如权利要求3、4所述的纳米银长效广谱抗菌功能性织物的制备方法，其特征在于氧化剂可以是H₂O₂、KClO₄、NaClO₄、HClO₄、（HNO₃+HCL）、（NaCl+HNO₃）、（NH₄CL+HNO₃）、（KCL+HNO₃）、发烟HNO₃、新鲜氯水、（H₂O₂+HNO₃）、（MnO₂+HNO₃）、（KMnO₄+HCL）、NaClO，可以单独使用一种，也可以使用其混合物。

7、如权利要求1、2所述的纳米银长效广谱抗菌功能性织物，其特征在于可以作为治疗烧烫伤的医用（外）功能性织物。

8、如权利要求1、2所述的纳米银长效广谱抗菌功能性织物，其特征在于可以作为治疗外伤患者的皮肤感染和皮肤浅部真菌感染的功能性织物。

1507 27

9、如权利要求1、2所述的纳米银长效广谱抗菌功能性织物，其特征在于可以作为外科手术切口术后预防和治疗切口感染的功能性织物。

10、如权利要求1、2所述的纳米银长效广谱抗菌功能性织物，其特征在于可以作为日常生活用品。

说明书

纳米银长效广谱抗菌功能性织物及其制造方法

本发明是关于一种抗菌功能性织物及其制造方法，更特别的，是关于一种纳米银长效广谱抗菌功能性织物及其制造方法，是专利号为 92109288.1 的延续专利，国际专利分类号 D06M13/00。

功能性纺织品为本世纪八十年代由德国科学家首先提出，并迅速在发达国家得到响应，世界各国均投入了大量资金进行研究开发，至今在可移植于人体的医用功能性织物上已有产品问世并应用于临床；但在非移植于人体的医用功能性织物未见突破，主要原因在于界定该织物的定义必须是以织物为载体的，稳定性好的，对人体疾病超高效、长效、低毒的治疗和辅助治疗功能等等，决不是那种简单用药品浸涂撒上的那种概念，实质上是一种全新的新型“药布”。

在日本专利昭 54 - 151669 中，公开了一种杀菌性布，其将含有铜、银（平均粒径 6 微米）的化合物单独或混合物的树脂溶液处理纱线，使该溶液均匀涂附在纱线的表面后再织成杀菌性布，该产品可作胶靴的衬里，帆布鞋和袜子。

在日本“加工技术” vol.17 NO7 报导中，用铜和硫化物处理腈纶纤维，得腈纶—硫化铜复合物，其对金葡球菌、大肠杆菌、枯草杆菌、皮肤丝状白癣菌有抑菌能力。

在中国发明专利 CN87100231A，题目为“抗菌防臭纤维织物及制造方法”，公开日：1987 年 11 月 18 日中公开了一种抗菌织物，其将腈纶织物先后与 Cu^+ 、碱性绿 4 复合交联，产品对金葡球菌、MRSA、白葡球菌、白色念珠菌等 10 个菌种有抑菌功能，其可用作抗菌防臭的内衣裤、袜、鞋垫和医药工业、食品工业的工作服。

在日本专利平 3 - 136649、申请日：1989 年 10 月 24 日中公开了一种预防奶牛乳房炎的抗菌布。其将银离子与聚丙烯腈以配位键形式复合，产品对链球菌、葡萄菌等 6 种菌种有抑制作用，可用作擦拭奶牛乳房乳头以预防奶牛的乳房炎的抗菌布。

以上这些产品均有抗菌作用，但是抗菌谱不广、作用不明显，并且与本

发明完全不同。

本发明的目的之一是提供一种抗菌功能性织物及其制造方法。

本发明的目的之二是提供一种纳米银长效广谱抗菌功能性织物。

本发明的目的之三是提供一种纳米银长效广谱抗菌功能性织物的制造方法。

本发明的这些以及其它目的将通过下列详细说明和描述来进一步阐述。

在本发明的纳米银长效广谱抗菌功能性织物中，在织物的纤维之间或纤维之上附着有超微粒银，超微粒银的表面层是氧化银，核心为金属银，超微粒银粒径为 1 ~ 100 纳米；在织物的纤维之间或纤维之上附着的超微粒银的量为 2 ~ 200 微克/厘米²。

本发明的纳米银长效广谱抗菌功能性织物的制备方法，包括按配方配制整理剂，然后加入织物，湿润均匀，取出挤去多余溶液，用电熨斗或热辊机熨烫至织物呈黄褐色，再水洗多次，再熨烫平整；整理剂含有：（以 200 公斤织物计）

AgNO ₃	2 ~ 40 公斤，	NH ₃ H ₂ O	10 ~ 30 升，
氧化剂	20 ~ 50 升，	C ₆ H ₁₂ O ₆	2 ~ 40 公斤。

进一步的，本发明的整理剂包括：（以 200 公斤织物计）

AgNO ₃	2 ~ 40 公斤，	NH ₃ H ₂ O	10 ~ 30 升，
NaOH	0.8 ~ 4 公斤，	氧化剂	20 ~ 50 升，
NH ₄ NO ₃	10 ~ 30 公斤，	C ₆ H ₁₂ O ₆	2 ~ 40 公斤，
HNO ₃	0.2 ~ 0.5 升，	C ₂ H ₅ OH	20 ~ 50 升，

余量为水 总计 1000 升。

其中，氧化剂可以是 H₂O₂、KClO₄、NaClO₄、HClO₄、（HNO₃ + HCL）、（NaCl + HNO₃）、（NH₄CL + HNO₃）、（KCL + HNO₃）、发烟 HNO₃、新鲜氯水、（H₂O₂ + HNO₃）、（MnO₂ + HNO₃）、（KMnO₄ + HCL）、NaClO，可以单独使用一种，也可以使用其混合物。

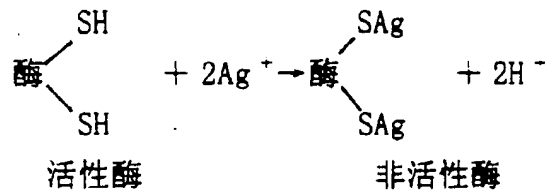
反应机理为： $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow \text{Ag}$

$\text{Ag} + \text{氧化剂} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$

抑菌机理：

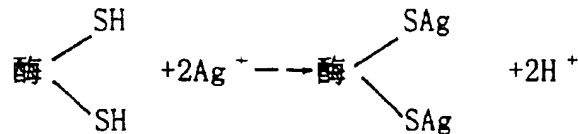
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^-$



Ag^+ 易与带阴电的细菌蛋白中的巯基—SH结合,使一些细菌赖以生存的活性酶丧失活性,从而达到抑菌效果。

本发明的纳米银长效广谱抗菌功能性织物,可以作为治疗烧伤的医用(外)功能性织物和作为治疗外伤患者的皮肤感染的功能性织物,并且还可作为治疗皮肤浅部真菌感染的功能性织物和作为外科手术切口术后预防和治疗切口感染的功能性织物。

在本发明中,根据经典理论,银具有较好的杀菌作用,杀菌机理为:



银是比较稳定的物质,基本不溶于水,且本身的杀菌力及抗菌谱既没有那么强也没有那么广,这在宏观世界中是不好解决的,故必须向纳米科学的微观世界中寻求答案,应用到临床对疾病的治疗和预防上。纳米银技术是建立在量子化学、材料化学、生物化学三大基础学科上的产物,通过将银的材料尺度上的细微化,使其达到 10^{-9}m 的纳米量级,充分利用它的表面效应、小尺寸效应和利用它反映出的不同于宏观世界银的各种新的特异性质和效应,实现其长效性、广谱性、抗菌强、稳定性好、遇水功效不但不减弱,反而增强的特性和在杀灭致病菌的过程中,不受人体酸碱度的影响等等特性。同时银的渗透力加强,促进生肌收敛,发挥其治疗功能。由于其表面积大大增加,表面结构也发生较大变化,表面活性大大增强,并表现出极高的特异性功能,经检测,对致病菌的MIC为 $0.16 \sim 8.97$ 毫克/毫升, MBC为 $3.05 \sim 81.97$ 毫克/毫升,其杀菌能力提高了200多倍。

应用纳米银技术制作出的纳米银织物在非移植于人体的医用功能性织物上具有广泛的应用前景,除可制作成各种抗菌敷料应用于人体体表、粘膜疾病外,同时还可预防疾病;另外,在人类生活、工作的各种抗菌性产品开发应用上更具广泛性,如制作成各种抗菌服、卧具、袜鞋等等纺织品、轻工产品和医院设备等。可以说,纳米银的应用,将使人类生活有一个质的提高,纳米银医用功能性织物必将掀起一轮新的产业革命,必将促进医用功能性织

物产业的迅速成长和发展。

本发明的纳米银长效广谱抗菌功能性织物（以下简称 LBDF ）经试验，各项指标如下：

1、长效性：

经过以下 3 种方式处理后再与不经任何处理的 LBDF 原品一起作体外抑菌试验，结果证实经处理的 LBDF 与 LBDF 原品其抑菌效果基本不变。

（1）洗涤 50 次，每次用肥皂手工搓洗，清水漂洗，共 50 次；

（2）洗涤 100 次，每次仅用清洗搓洗共 100 次；

（3）LBDF 经 45 天的水浸泡（每天换水）。

2、广谱性：

（1）LBDF 的体外抑菌试验：

对 LBDF 进行 MH 平板（或哥伦比亚琼脂平板或血平板）体外抑菌试验，菌株鉴定及药敏试验用法国生物梅里埃公司 Vitek — 32 微生物全自动分析仪。试验样品包括未作任何处理的 LBDF 原品及经前述（1）、（2）处理的 LBDF。体外抑菌试验的菌种包括革兰氏阳性菌、革兰氏阴性菌、真菌和芽胞等共计 40 多个致病菌种。结果证明 LBDF 对这 40 多个菌种都显示有明显抑菌功能，并且这 40 多个菌种除有少数几个是国际标准菌株，大多数是从患者分泌物中分离出来的菌株，其抑菌难度更大。

以上体外抑菌试验系由中国人民解放军全军医药试验中心微生物实验室、上海医科大学华山医院细菌室等国内著名单位检测。

LBDF 抗菌织物与 8 种抗菌药物的抑菌结果

菌 名 来 源		LBDF 抗菌织物与对照菌抑菌直径(mm)						抗菌药物 MIC 法药敏结果							
		未洗涤	洗涤	洗涤	阴性	红霉素	苯唑	氯平	头孢	头孢	头孢	庆大	环丙		
			50 次	100 次	对照		西林	西林	唑肟	呋喃	他啶	霉素	沙星		
金黄色葡萄球菌	ATCC25923	18	15	15	7	24	S	S	S	S	S	S	S		
大肠埃希菌	ATCC25922	13	13	12	7	10		S	S	S	S	S	S		
铜绿假单胞菌	ATCC27853	12	12	12	7	6					S	S	S		
产气荚膜梭菌	CMCC(B)64606	10													
金黄色葡萄球菌(MRSA)分泌物		17	15	15	7	6	R	R	R	R	R	R	R		
表皮葡萄球菌 (MRSE) 分泌物		18	15	16	7	6	R	R	R	R	R	R	R		
化脓性链球菌	分泌物	9	8	8	7	6	S	S	S	S	S	S	S		
淋病奈瑟菌	分泌物	10	10	10	7	31		S	S	S	S	S	S		
大肠埃希菌	分泌物	17	14	14	7	6		R	R	R	R	R	R		
阴沟肠杆菌	分泌物	9	8	8	7	11		R	R	R	R	R	R		
产气肠杆菌	分泌物	14	12	13	7	6		R	R	R	R	R	R		
铜绿假单胞菌	分泌物	15	15	15	7	6		R	R	R	R	R	R		
嗜麦芽窄食单胞菌	分泌物	14	13	14	7	6		R	R	R	S	R	S		
鲍曼不动杆菌	分泌物	13	12	12	7	19		R	R	R	S	S	S		
肺炎克雷伯菌	分泌物	15	14	14	7	6		R	R	R	S	R	S		

107

粘质沙雷菌	分泌物	16	13	14	7	6	R	R	R	R	R	S
费劳地枸橼酸杆菌	分泌物	11	10	11	7	6	R	R	R	R	R	R
雷积普罗维登菌	分泌物	15	13	13	7	6	R	R	R	S	R	S
亲水气单胞菌	分泌物	13	11	13	7	16	R	R	R	S	R	S
温和气单胞菌	分泌物	14	12	12	7	17	R	I	I	S	R	S
创伤弧菌	分泌物	17	15	15	7	6	R	R	R	S	I	S
奇异变形杆菌	分泌物	11	10	10	7	9	R	R	R	S	R	R
普通变形杆菌	分泌物	11	9	11	7	6	R	R	R	S	R	R
潘氏变形杆菌	分泌物	10	9	10	7	6	R	R	I	S	R	S
白色念珠菌	分泌物	21	20	20	7	6						
热带念珠菌	分泌物	18	17	18	7	6						
近平滑念珠菌	分泌物	20	19	20	7	6						
光滑球拟酵母菌	分泌物	27	26	26	7	6						

注：S：敏感 I：中介 R：耐药

菌株	空白		AB 织物		LBDF 织物			
	织物	未洗	洗 20 次	高压	未洗	高压	洗 20 次	洗 50 次
绿脓杆菌	-	-	-	-	15	13	16	16
金黄色葡萄球菌	-	-	-	-	15	17	15	15
大肠杆菌	-	-	-	-	13	14	18	15
MRSA	-	-	-	-	14	14	17	15
蜡样杆菌	-	-	-	11	13	13	15	15
创伤弧菌	-	-	-	-	16	16	16	17
白色念珠菌	-	21	-	-	11	11	11	11
B 群溶血性链球菌	-	-	-	-	11	11	12	11
嗜麦芽假单胞菌	-	-	-	-	12	12	15	14
硝酸盐阴性杆菌	-	-	-	-	14	14	13	15
丙型副伤寒沙门氏菌	-	12	-	-	12	14	19	14
亚利桑那菌	-	-	-	-	14	14	15	14
枸橼酸杆菌	-	-	-	-	14	14	15	13
肺炎杆菌	-	-	-	-	13	13	17	13
枯草杆菌	-	-	-	-	12	12	12	12
摩根氏菌	-	-	-	10	12	12	12	12
粪产硷杆菌	-	-	-	-	14	12	16	16
斯氏普图非登氏菌	-	-	-	-	12	12	14	13
阴沟肠杆菌	-	-	-	-	13	13	13	13
淋球菌	-	-	-	-	11	11	11	11

以上结果表明，LBDF 对 20 株细菌均有抑制作用，且对易产生抗药性的细菌，如金黄色葡萄球菌耐药株（MRSA），绿脓杆菌，嗜麦芽假单胞菌及硝酸盐阴性杆菌等均有抑制作用，高压及洗涤 20 次及 50 次后均与未经洗涤一样，对抑菌作用无明显影响，而 AB 织物经洗涤 20 次后，对以上细菌不能抑制，由此可见，LBDF 织物的抑菌范围双 AB 织物广泛且不会因为洗涤而影

响抑菌效果。

3、LBDF 对耐药性致病菌具有优异的抑菌性能

将 LBDF 和 8 个抗菌药物同时对 28 个致病菌作体外抑菌试验，结果显示 LBDF 对 28 个菌种全部显示有明显的抑菌功能，红霉素仅对 8 个菌种有抑菌功能，苯唑西林（2 个）、氨苄西林（4 个）、头孢唑啉（4 个）、头孢呋肟（4 个）、头孢他啶（15 个）、庆大霉素（6 个）、环丙沙星（14 个）。

实验证明 LBDF 与这 8 个抗菌药物的体外抑菌试验比较，说明 LBDF 对耐药性的菌种有明显优势的抑菌功能。

4、药代动力学研究

以豚鼠和家兔为试验对象，LBDF 对皮肤急性毒性试验、刺激试验、过敏试验。试验单位：南京军区总医院药理科。试验结果证明 LBDF 无毒性、无刺激性、无过敏性。

5、临床验证

经过上述试验后已开展了临床验证，现已有：

（1）中国人民解放军南京总医院烧伤整形科作的 50 个烧伤病例的临床报告。

（2）江苏省人民医院普外科作的 II 类切口术后观察的临床报告。

（3）中国医学科学院皮肤病研究所作的皮肤浅部真菌的临床报告。

此外还有几家医院对植皮区、肿瘤切口术后观察、烧烫伤、皮肤溃疡观察等临床试验正在进行。

以下通过具体实施例来进一步说明本发明，但实施例仅用于说明，并不能限制本发明范围。

在本发明中，若非特指，所有的份、量均为以总重量为基础的重量单位。

例 1

称取 AgNO_3 10 公斤，溶于 400 升水中，加入浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 15 升、浓 NaOH 3 公斤、 NH_4NO_3 20 公斤使之溶解并混合均匀。取葡萄糖 10 公斤、溶于 50 升水中，再加浓 HNO_3 0.1 升，乙醇 30 升。将这两种溶液混匀，在加入 100 公斤纯棉织物之前，现场配制 $\text{NaCl} + \text{HNO}_3$ （按摩尔比）溶液 25 升，将 100 公斤棉织物分别浸入处理溶液，浸泡 5 分钟，在室温（20℃）下搅拌使之充分湿润均匀，取出后挤去多余的溶液，然后用电熨斗或热辊机熨烫至织物呈现黄褐色，经多次水洗涤，再熨烫平整，即得本发明的产品。

例 2

称取 AgNO_3 1 公斤, 溶于 400 升水中, 加入浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 5 升、浓 NaOH 0.5 公斤、 NH_4NO_3 5 公斤使之溶解并混合均匀。取葡萄糖 0.2 公斤、溶于 50 升水中, 再加浓 HNO_3 0.1 升, 乙醇 15 升。将这两种溶液混匀, 在加入 100 公斤纯棉织物之前, 现场配制双氧水溶液 10 升, 将 100 公斤棉织物分别浸入处理溶液, 浸泡 5 分钟, 在室温 (30°C) 下搅拌使之充分湿润均匀, 取出后挤去多余的溶液, 然后用电熨斗或热辊机熨烫至织物呈现黄褐色, 经多次水洗涤, 再熨烫平整, 即得本发明的产品。

例 3

称取 AgNO_3 20 公斤, 溶于 400 升水中, 加入浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 30 升、浓 NaOH 3 公斤、 NH_4NO_3 30 公斤使之溶解并混合均匀。取葡萄糖 15 公斤、溶于 50 升水中, 再加浓 HNO_3 0.2 升, 乙醇 40 升。将这两种溶液混匀, 在加入 100 公斤纯棉织物之前, 现场配制新鲜氯水溶液 50 升, 将 100 公斤棉织物分别浸入处理溶液, 浸泡 4 分钟, 在室温 (30°C) 下搅拌使之充分湿润均匀, 取出后挤去多余的溶液, 然后用电熨斗或热辊机熨烫至织物呈现黄褐色, 经多次水洗涤, 再熨烫平整, 即得本发明的产品。

例 4

称取 AgNO_3 15 公斤, 溶于 400 升水中, 加入浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 24 升、浓 NaOH 2 公斤、 NH_4NO_3 26 公斤使之溶解并混合均匀。取葡萄糖 12 公斤、溶于 50 升水中, 再加浓 HNO_3 0.2 升, 乙醇 30 升。将这两种溶液混匀, 在加入 100 公斤纯棉织物之前, 现场配制 $(\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HNO}_3)$ 与 $(\text{KCl} + \text{HNO}_3)$ 混合溶液 40L, NH_4Cl 与 HNO_3 、 KCl 与 HNO_3 的比例为摩尔比, $(\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HNO}_3)$ 与 $(\text{KCl} + \text{HNO}_3)$ 的比例为 1: 1.5, 将 100 公斤棉织物分别浸入处理溶液, 浸泡 4 分钟, 在室温 (30°C) 下搅拌使之充分湿润均匀, 取出后挤去多余的溶液, 然后用电熨斗或热辊机熨烫至织物呈现黄褐色, 经多次水洗涤, 再熨烫平整, 即得本发明的产品。